

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 11-084673

(43)Date of publication of application : 26.03.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/11  
G03F 7/004  
G03F 7/004  
G03F 7/004  
G03F 7/038  
H01L 21/027

(21)Application number : 09-238224

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 03.09.1997

(72)Inventor : KANEKO FUMITAKE  
FUJIMURA SATOSHI  
NAKAYAMA TOSHIMASA**(54) RESIST LAMINATED BODY FOR FORMING PATTERN AND PATTERN FORMING METHOD USING SAME****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a resist laminated body including an antireflection layer and capable of forming a pattern excellent in sectional shape and having high faithfulness and to form a pattern using the laminated body.

**SOLUTION:** A negative type resist layer contg. an oxime sulfonate compd. and a tris(halogenoalkyl) isocyanurate as an acid generator is formed on an antireflection layer disposed on a substrate to produce the objective resist laminated body. The negative type resist layer of the laminated body is selectively irradiated with active rays, heated and developed to form a negative type resist pattern on the antireflection layer and dry etching is carried out using the resist pattern as a mask to form the objective pattern on the substrate.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 16.02.2001  
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.01.2003  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-03088  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 27.02.2003  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

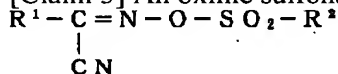
---

[Claim(s)]

[Claim 1] The resist layered product for pattern formation characterized by carrying out the laminating of the negative-resist film containing the acid generator which consists of an oxime sulfonate system compound and tris (halogeno alkyl) isocyanurate on the acid-resisting layer prepared on the substrate.

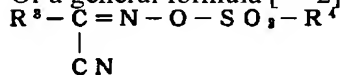
[Claim 2] The resist layered product for pattern formation according to claim 1 which is a thing containing at least one sort chosen from the resin which the negative-resist layer protected a part of (A) phenolic hydroxyl group content alkali fusibility resin and its hydroxyl group by the inactive substituent to the acid, and made alkali insolubility, the acid generator which consists of (B) oxime sulfonate system compound and tris (halogeno alkyl) isocyanurate, and (C) cross-linking compound.

[Claim 3] An oxime sulfonate system compound is a general formula [\*\* 1].



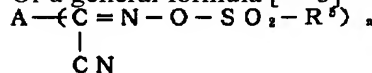
((R1 in a formula is an aromaticity ring machine) R2 is a low-grade alkyl group or a halogenation low-grade alkyl group)

Or a general formula [\*\* 2]



(R3 and R4 in a formula are a non-aromaticity hydrocarbon group which is not permuted [ a permutation or ])

Or a general formula [\*\* 3]



It is the resist layered product for pattern formation according to claim 1 or 2 which is the compound expressed with (A in a formula is [ the carbonization hydroxyl group which is not permuted / a permutation or / and n of bivalence or a trivalent organic radical, and R5 ] the integers of 2 or 3).

[Claim 4] The resist layered product for pattern formation according to claim 1 or 2 whose tris (halogeno alkyl) isocyanurate is tris (dibromo alkyl) isocyanurate.

[Claim 5] The resist layered product for pattern formation according to claim 4 whose tris (dibromo alkyl) isocyanurate is tris (2, 3-dibromopropyl) isocyanurate.

[Claim 6] The resist layered product for pattern formation according to claim 1 to 5 which is that in which an acid-resisting layer contains an ultraviolet ray absorbent and a cross linking agent.

[Claim 7] The resist layered product for pattern formation according to claim 1 to 5 which is that in which an acid-resisting layer contains an ultraviolet ray absorbent and binder resin.

[Claim 8] The resist layered product for pattern formation according to claim 1 to 5 which is that in which an acid-resisting layer contains an ultraviolet ray absorbent, a cross linking agent, and binder resin.

[Claim 9] The resist layered product for pattern formation according to claim 6, 7, or 8 whose ultraviolet ray absorbent is at least one sort chosen from the benzophenone system compound, the azomethine system compound, the diphenylsulfone system compound, and the diphenyl sulfoxide system compound.

[Claim 10] the amino group by which the cross linking agent was permuted by the hydroxyalkyl radical, the alkoxyalkyl group, or its both -- the resist layered product for pattern formation according to claim 6 or 8 which is the nitrogen-containing compound which has two pieces even if few.

[Claim 11] Claim 7 whose binder resin is acrylic resin, or the resist layered product for pattern formation of 8 \*\*.

[Claim 12] The pattern formation approach characterized by carrying out dry etching of the acid-resisting layer which carried out the development, was made to form a negative-mold resist pattern on an acid-resisting layer after performing heat-treatment for actinic rays after an exposure alternatively, and subsequently exposed this resist pattern as a mask at the negative-resist layer of the resist layered product for pattern formation according to claim 1 to 11.

[Claim 13] The pattern formation approach according to claim 12 which irradiates actinic rays alternatively through a phase shift mask.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the approach of forming a pattern using the high resist layered product for pattern formation of the pattern formation approach which used the resist layered product for pattern formation, and it, and the definition which can give a resist pattern with a good cross-section configuration in more detail, and this resist layered product for pattern formation.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the manufacture field of a semiconductor device, short wavelength-ization of the actinic rays used with a lithography technique progresses with improvement in the degree of integration of a device in recent years, and the technique using i line (365nm), far ultraviolet rays, excimer laser light, etc. has become in use. By the way, if short wavelength-ization of such actinic rays progresses, the reflected light from a substrate will become large, and a local distortion of a resist pattern (notching), degradation of dimensional accuracy, etc. by this reflected light pose a problem.

[0003] Although preparing the antireflection film as one of the approaches of solving the trouble resulting from such the reflected light is proposed, since sensibility and definition high about the resist in this case are needed, it is advantageous to use a chemistry magnification mold resist constituent. This chemistry magnification mold resist constituent has two types, a positive type and a negative mold, using the catalysis of the acid generated by the exposure of actinic rays, and, generally these make the fundamental component the acid generator and the coat formation component from which the solubility over an alkali water solution changes with operations of the generated acid.

[0004] And as a positive resist, what combined the dissolution inhibitor to which the solubility over alkali increases according to alkali fusibility resin, such as a homopolymer of hydroxystyrene and a copolymer of hydroxystyrene and other styrene monomers, and an operation of an acid, the resin which protected some hydroxyl groups of alkali fusibility resin, such as polyhydroxy styrene, by the substituent, and was made into alkali insolubility are known, for example as a coat formation component.

[0005] What combined the resin which protected some hydroxyl groups in alkali fusibility resin, such as alkali fusibility resin, such as a homopolymer of novolak resin and hydroxystyrene and a copolymer of hydroxystyrene and other styrene monomers, or polyhydroxy styrene, by the substituent, for example as a coat formation component as negative resist, and was made into alkali insolubility on the other hand, and the acid hardenability matter is known.

[0006] However, in an old chemistry magnification mold resist, especially negative resist, when forming a resist pattern on the antireflection film, interlocking is produced in the resist pattern lower part which touches the antireflection film, and the resist pattern which has a cross-section configuration with a good rectangle cannot be formed.

[0007] And in case a cross-section configuration will use the resist pattern as a mask on the antireflection film if a defect's resist pattern is formed, and dry etching of the antireflection film is carried out, high etching of dimensional accuracy cannot be performed but the good pattern of definition will be obtained as a result.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention controls the trouble resulting from the reflected light in view of such a situation, and has a good cross-section configuration, and is made for the purpose of offering the pattern formation approach using the resist layered product for pattern formation and it which can form a pattern with high fidelity.

[0009]

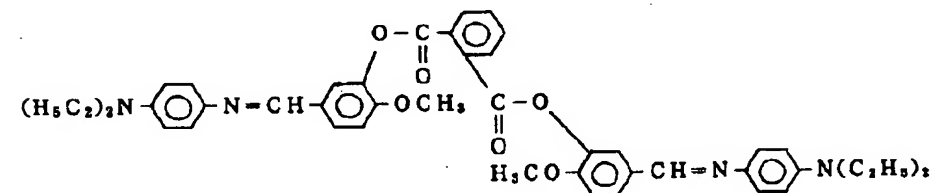
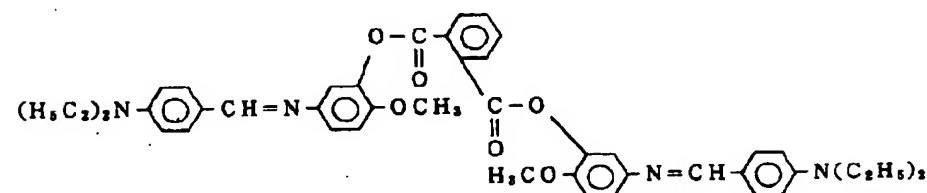
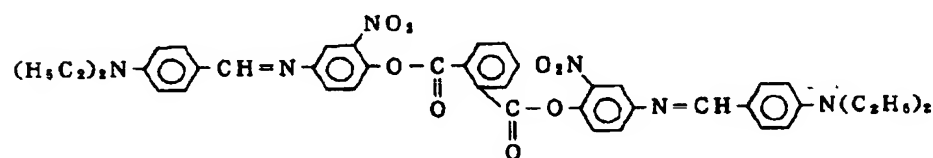
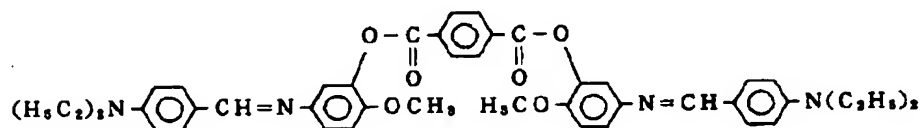
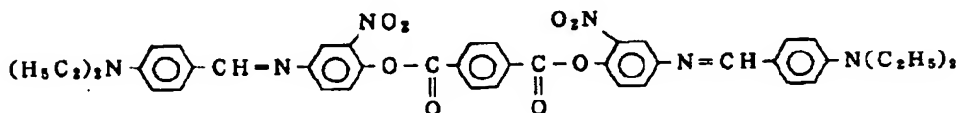
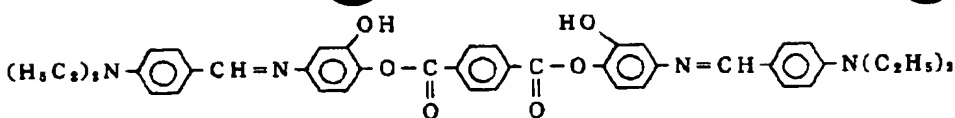
[Means for Solving the Problem] this invention persons repeat research wholeheartedly about the engine-performance improvement of the resist layered product which has the antireflection film. Although it found out that the resist layered product for pattern formation which can give a resist pattern with a good cross-section configuration by forming the negative-resist film containing the acid generator which consists of an oxime sulfonate system compound on the antireflection film previously prepared on the substrate was obtained As a result of advancing research furthermore, based on a header and this knowledge, it came to make this invention for the cross-section configuration of a pattern becoming what was further excellent by using the acid generator which consists of an oxime sulfonate system compound and tris (halogeno alkyl) isocyanurate.

[0010] Namely, the resist layered product for pattern formation characterized by this invention carrying out the laminating of the negative-resist layer containing the acid generator which consists of an oxime sulfonate system compound and tris (halogeno alkyl) isocyanurate on the acid-resisting layer prepared on the substrate, Alternatively actinic rays in the negative-resist layer of this resist layered product And after an exposure, After heat-treating, carry out a development, a negative-mold resist pattern is made to form on an acid-resisting layer, and the pattern formation approach characterized by carrying out dry etching of the acid-resisting layer which subsequently exposed this resist pattern as a mask is offered.

[0011]

[Embodiment of the Invention] There is especially no limit about the acid-resisting layer used in the resist layered product of this invention, and although commonly used by the resist ingredient until now, it can be used from inside, being able to choose it as arbitration. As such an acid-resisting layer, what contains an ultraviolet ray absorbent and a cross linking agent, for example, the thing containing an ultraviolet ray absorbent and binder resin, the thing containing an ultraviolet ray absorbent, a cross linking agent, and binder resin, etc. can be mentioned. Any, such as a benzophenone system compound generally used as an ultraviolet ray absorbent, an azomethine system compound, a diphenylsulfone system compound, and a diphenyl sulfoxide system compound, are sufficient as the ultraviolet ray absorbent used here. As an example of such an ultraviolet ray absorbent, a 2, 2', 4, and 4'-tetra-hydroxy benzophenone, A 2-hydroxy-4'-dimethylamino benzophenone, 2, a 4-dihydroxy-4'-dimethylamino benzophenone, A 2, 4-dihydroxy-4'-diethylamino benzophenone, 4, and 4'-screw (diethylamino) benzophenone, Benzophenone system compounds, such as a 4 and 4'-screw (dimethylamino) benzophenone, A 3-hydroxy-N-(4-diethylamino benzylidene) aniline, A 2-hydroxy-N-(4-diethylamino benzylidene) aniline, A 4-hydroxy-N-(4-diethylamino benzylidene) aniline, A 4-hydroxy-N-(4-diethylamino benzylidene)-1-naphthylamine, A 2-hydroxy-5-chloro-N-(4-diethylamino benzylidene) aniline, 2, a 4-dihydroxy-N-(4-diethylamino benzylidene) aniline, A 3-nitroglycerine-4-hydroxy-N-(4-diethylamino benzylidene) aniline, A 2-methyl-4-hydroxy-N-(4-diethylamino benzylidene) aniline, There are a 3-hydroxy-4-methoxy-N-(4-diethylamino benzylidene) aniline, a 4-diethylamino-N-(3-hydroxy-4-methoxy benzylidene) aniline, etc. In addition, the azomethine system compound which has the following chemical formula can also be used.

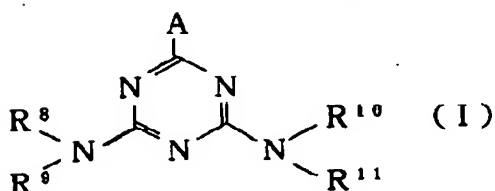
[Formula 4]



Moreover, a screw (2, 4-dihydroxy phenyl) sulfone, a screw (3, 4-dihydroxy phenyl) sulfone, A screw (3, 5-dihydroxy phenyl) sulfone, a screw (3, 6-dihydroxy phenyl) sulfone, A screw (4-hydroxyphenyl) sulfone, a screw (3-hydroxyphenyl) sulfone, Diphenylsulfone system compounds, such as a screw (3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl) sulfone, A screw (2, 3-dihydroxy phenyl) sulfoxide, a screw (5-chloro-2, 3-dihydroxy phenyl) sulfoxide, A screw (2, 4-dihydroxy phenyl) sulfoxide, a screw (2, 4-dihydroxy-6-methylphenyl) sulfoxide, A screw (5-chloro-2, 4-dihydroxy phenyl) sulfoxide, A screw (2, 5-dihydroxy phenyl) sulfoxide, a screw (3, 4-dihydroxy phenyl) sulfoxide, A screw (3, 5-dihydroxy phenyl) sulfoxide, a screw (2, 3, 4-trihydroxy phenyl) sulfoxide, A screw (2, 3, 4-trihydroxy-6-methylphenyl) sulfoxide, A screw (5-chloro - 2, 3, 4-trihydroxy phenyl) sulfoxide, Diphenyl sulfoxide system compounds, such as a screw (2, 4, 6-trihydroxy phenyl) sulfoxide and a screw (5-chloro - 2, 4, 6-trihydroxy phenyl) sulfoxide, etc. can be used. These ultraviolet ray absorbents may be used independently, and may be used combining two or more sorts.

[0012] Moreover, the nitrogen-containing compound which has at least two amino groups permuted by the thing which has the functional group which can form bridge formation with heating between selves, the ultraviolet ray absorbent used together, binder resin, or its both as a cross linking agent, for example, a hydroxyalkyl radical, the alkoxyalkyl group, or its both can be mentioned. As an example of such a compound, the hydrogen atom of the amino group can mention the melamine permuted by the methylol radical, the alkoxy methyl group, or its both, a urea, guanamine, benzoguanamine, glycoluril, a succinyl amide, an ethylene urea, etc. These nitrogen-containing compounds can be easily manufactured making a melamine, a urea, guanamine, benzoguanamine, glycoluril, a succinyl amide, an ethylene urea, etc. react with formalin in ebullition underwater, and methylol-izing them, or by making lower alcohol still like a methanol, ethanol, n-propanol, and isopropanol react to this, and alkoxy-izing.

[0013] Especially in these nitrogen-containing compounds, it is a general formula [\*\* 5].



(Although A in a formula shows a hydrogen atom, an alkyl group, an aralkyl radical, an aryl group, or six R<sup>7</sup>-NR(s), it is whether R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, and R<sup>11</sup> are mutually the same and a different thing and a hydrogen atom, a methylol radical, or an alkoxy methyl group is shown, respectively) at least two in 4-611 which exist in a molecule, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, and R<sup>11</sup>, -- a methylol radical or an alkoxy methyl group -- it is -- since crosslinking reaction nature has the good compound expressed, it is advantageous. The melamine derivative in the compound expressed with this general formula Per melamine ring, What \*\*\*\*\* a methylol radical or six alkoxy an average of three or more piece methyl groups is desirable. As such a melamine derivative Per [ by which per commercial melamine ring and an average of 3.7 methoxymethyl radicals are permuted ] Mx-750 and melamine ring, There is Cymel series (the Mitsui Cyanamid make) etc. as Mw-30 (all are made in Sanwa Chemical) by which an average of 5.8 methoxymethyl radicals are permuted, and a benzoguanamine derivative. Moreover, these compounds may be used as a dimer or a trimer. In this invention, said cross linking agent may be used independently and you may use combining two or more sorts.

[0014] On the other hand, although there are a polyamide acid, polysulfone, a halogenation polymer, polyacetal, an acetal copolymer, alpha-permutation vinyl polymerization object, a polyamine acid, a polybutene sulfonic acid, acrylic resin, etc. as binder resin, especially acrylic resin is desirable. The polymer obtained as this acrylic resin by carrying out the polymerization of alkyl acrylate, such as glycidyl acrylate, methyl acrylate, ethyl acrylate, and propylacrylate, 4-(4-hydroxyphenyl) sulfonyl phenyl acrylate, the corresponding methacrylate, etc., for example is desirable. As such a polymer, a copolymer and a corresponding methacrylate polymer, or a copolymer of poly glycidyl acrylate, polymethyl acrylate, polyethylacrylate, Pori [4-(4-hydroxyphenyl) sulfonyl phenyl acrylate], glycidyl acrylate, and methyl acrylate etc. can be mentioned, for example. In addition, it is especially advantageous at the point of being hard to generate an INTAMIKISHINGU layer in these between the weight ratio 2:8 of glycidyl methacrylate and methyl methacrylate thru/or 8:2, and the copolymer of 3:7 thru/or 7:3 and the resist film which Pori [4-(4-hydroxyphenyl) sulfonyl phenyl methacrylate] forms on an acid-resisting layer.

[0015] Organic acids, such as SAX (a trade name, Mitsui Toatsu Chemicals, Inc. make) marketed as a copolymer of the well-known additive which has the compatibility other than the above-mentioned ultraviolet ray absorbent and the above-mentioned cross linking agent, or binder resin in the acid-resisting layer in the layered product of this invention if needed, for example, an acetic acid, oxalic acid, a maleic acid, ortho hydroxybenzoic acid, 3, 5-dinitro benzoic acid, 2, 6-dihydroxybenzoic acid, ortho hydroxybenzoic acid, and para xylene, can be added.

[0016] This acid-resisting layer can dissolve the various additives blended with the ultraviolet ray absorbent and the cross linking agent, and binder resin which were described above; for example if needed in a suitable solvent, can prepare a solution, and can be made to form it by applied and drying on a substrate. As a solvent in this case, for example An acetone, a methyl ethyl ketone, cyclopentanone, Ketones, such as a cyclohexanone, methyl isoamyl ketone, 2-heptanone, 1 and 1, and a 1-trimethyl acetone Ethylene glycol and ethylene glycol mono-acetate, diethylene-glycol, or diethylene-glycol mono-acetate, Propylene glycol and propylene glycol mono-acetate or these monomethyl ether, Polyhydric alcohol, such as the monoethyl ether, the monopropyl ether, the monobutyl ether, or the monophenyl ether, and the derivative of those, Ester, such as cyclic ether like dioxane, and ethyl lactate, methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, 3-methoxy methyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, is used. These may be used independently, and may mix and use two or more sorts.

[0017] Moreover, in this solution for acid-resisting stratification, a surfactant can also be added by request for improvement in spreading nature, or striae SHON prevention. As such a surfactant, fluorochemical surfactants, such as Sir chlorofluocarbon SC-103, SR-100 (Asahi Glass Co., Ltd. make), EF-351 (northeast fertilizer company make), Fluorad Fc-431, Fluorad Fc-135, Fluorad Fc-98, Fluorad Fc-430, and Fluorad Fc-176 (Sumitomo 3 M company make), can be mentioned, for example. It is desirable to choose in less than 2000 ppm to the solid content of the solution for acid-resisting stratification as an addition in this case.

[0018] The acid-resisting layer in this invention has a desirable thing containing an ultraviolet ray absorbent

and a cross linking agent which were described above, or binder resin. although an ultraviolet ray absorbent and a cross linking agent are contained as the blending ratio of coal -- a case -- the ultraviolet ray absorbent 100 weight section -- receiving -- a cross linking agent 10 - the 300 weight sections -- although the range of the 20 - 200 weight section is chosen preferably and an ultraviolet ray absorbent, a cross linking agent, and binder resin are contained -- a case -- the total quantity 100 weight section of an ultraviolet ray absorbent and a cross linking agent -- receiving -- binder resin 1 - the 400 weight sections -- the range of the 5 - 300 weight section is chosen preferably. Although an ultraviolet ray absorbent and binder resin are furthermore contained, it is advantageous to a case an ultraviolet ray absorbent 1 - the 200 weight sections, and to blend in the range of the 5 - 150 weight section preferably to the binder resin 100 weight section. If the blending ratio of coal with an ultraviolet ray absorbent, a cross linking agent, or binder resin deviates from the above-mentioned range, the depressor effect of the reflected light from a substrate will become inadequate.

[0019] On substrates, such as for example, a silicon wafer, the acid-resisting layer in the resist layered product of this invention applies the solution for acid-resisting stratification which is the above, and was made and prepared using idiomatic spreading means, such as a spinner, and it can be made to be able to dry and it can form it by subsequently heating at the temperature of the range of 150-300 degrees C. What is necessary is just to usually choose the thickness of this acid-resisting layer suitably with the irregularity on the front face of a substrate by about 0.05-0.3 micrometers.

[0020] Next, what is suitable as a negative-resist layer formed in the resist layered product for pattern formation of this invention on said acid-resisting layer prepared on the substrate (A) At least one sort chosen from the resin which protected a part of phenolic hydroxyl group content alkali fusibility resin and its hydroxyl group by the inactive substituent to the acid, and was made into alkali insolubility, (B) The acid generator which consists of an oxime sulfonate system compound and tris (halogeno alkyl) isocyanurate, and (C) cross-linking compound are contained.

[0021] As phenolic hydroxyl group content alkali fusibility resin of the aforementioned (A) component, various novolak resin, polyhydroxy styrene resin, etc. can be mentioned, for example. As this novolak resin, condensation of phenol system compounds, such as a phenol, m-cresol, p-cresol, o-cresol, 2, 3-xyleneol, 2, 5-xyleneol, 3,5-xyleneol, 3, 4-xyleneol, 2 and 3, a 5-trimethyl phenol, 2 and 3, and 5-triethyl phenol, and the aldehydes, such as formaldehyde, a paraformaldehyde, and a trioxane, is carried out with a conventional method, for example to the bottom of existence of an acid catalyst, and it is obtained. While this novolak resin has the desirable thing of weight average molecular weight 2000-30000 and a remaining rate of membrane falls [ this weight average molecular weight ] less than by 2000, a resist pattern configuration worsens, and if 30000 is exceeded, definition will deteriorate.

[0022] On the other hand, polyhydroxy styrene resin is the copolymer of the homopolymer of the homopolymer of hydroxystyrene, or hydroxystyrene and other styrene monomers, the copolymer of hydroxystyrene, and an acrylic acid, methacrylic acids and those derivatives, etc. Here, as other styrene monomers, styrene, p-methyl styrene, alpha methyl styrene, o-methyl styrene, p-methoxy styrene, p-chloro styrene, such mixture, etc. are mentioned, for example. Moreover, as a derivative of an acrylic acid or a methacrylic acid, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, acrylic-acid 2-hydroxyethyl, 2-hydroxypropyl acrylate, an acrylic-acid amide, acrylonitrile, the methacrylic-acid derivatives corresponding to these, such mixture, etc. can be mentioned, for example. While this polyhydroxy styrene resin has the desirable thing of weight average molecular weight 1000-30000 and a remaining rate of membrane falls [ weight average molecular weight ] less than by 1000, if a resist pattern configuration worsens and exceeds 30000, definition will deteriorate.

[0023] Moreover, the resin which protected some hydroxyl groups of the novolak resin described above, for example or polyhydroxy styrene resin by the inactive substituent to the acid as resin which protected some hydroxyl groups by the inactive substituent to the acid, and was made into alkali insolubility can be mentioned.

[0024] To this acid, an inactive substituent is a substituent which does not change with acids, and the naphthalene carbonyl group which is not permuted [ the benzene carbonyl group which is not permuted / the naphthalene sulfonyl group which is not permuted / the benzenesulphonyl radical which is not permuted / a permutation or /, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or ] is mentioned as such a substituent, for example. As an example of the benzenesulphonyl radical which is not permuted [ a permutation or ] A benzenesulphonyl radical, a chlorobenzene sulfonyl group, a methylbenzene sulfonyl group, An ethylbenzene sulfonyl group, a propyl benzene sulfonyl group, a methoxybenzene sulfonyl group, There are an ethoxy benzenesulphonyl radical, a propoxy benzenesulphonyl radical, an acetamino benzenesulphonyl radical, etc. as an example of the naphthalene sulfonyl group which is not permuted [ a permutation or ] A naphthalene sulfonyl group, a chloronaphthalene sulfonyl group, a methylnaphthalene



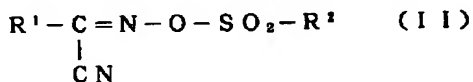
sulfonyl group, There are an ethyl naphthalene sulfonyl group, a propyl naphthalene sulfonyl group, a methoxy naphthalene sulfonyl group, an ethoxy naphthalene sulfonyl group, a propoxy naphthalene sulfonyl group, an acetamino naphthalene sulfonyl group, etc. Moreover, as an example of the naphthalene carbonyl group which is not permuted [ the benzene carbonyl group which is not permuted / a permutation or / and a permutation, or ], there are some which transposed the sulfonyl group in said substituent to the carbonyl group.

[0025] The substitutional rate according to an inactive substituent to these acids has the 0.01-1-mol range of % especially, and the desirable 0.08-0.15-mol range of % to the hydroxyl group of alkali fusibility resin.

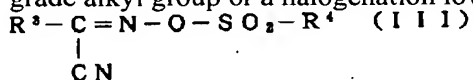
[0026] In the phenolic hydroxyl group content alkali fusibility resin of the aforementioned (A) component, the copolymer of polyhydroxy styrene resin especially polyhydroxy styrene and p-hydroxystyrene, and styrene is desirable. Moreover, since what permuted some hydroxyl groups of polyhydroxy styrene by the acetamino benzenesulphonyl radical is excellent in sensibility and definition as resin which protected some hydroxyl groups by the inactive substituent to the acid, and was made into alkali insolubility, it is advantageous. These resinous principles may be used independently and may be used combining two or more sorts.

[0027] moreover, as an oxime sulfonate system compound of one component of the acid generator of the (B) component For example, the alpha-(p-toluenesulfonyloxy imino)-phenylacetonitrile indicated by JP,4-73465,B, alpha-(p-chlorobenzene sulfonyloxy imino)-phenylacetonitrile, alpha-(4-nitrobenzene sulfonyloxy imino)-phenylacetonitrile, alpha-(4-nitroglycerine-2-trifluoromethyl benzene sulfonyloxy imino)-phenylacetonitrile, An alpha-(benzene sulfonyloxy imino)-4-chlorophenyl acetonitrile, alpha-(benzene sulfonyloxy imino)-2, 4-dichlorophenyl acetonitrile, alpha-(benzene sulfonyloxy imino)-2, 6-dichlorophenyl acetonitrile, alpha-(benzene sulfonyloxy imino)-4-methoxyphenyl acetonitrile, alpha-(2-chlorobenzene sulfonyloxy imino)-4-methoxyphenyl acetonitrile, An alpha-(benzene sulfonyloxy imino)-2-thienyl acetonitrile, alpha-(4-dodecylbenzene sulfonyloxy imino)-phenylacetonitrile, alpha-(4-toluenesulfonyloxy imino)-4-methoxyphenyl acetonitrile, alpha-(4-dodecylbenzene sulfonyloxy imino)-4-methoxyphenyl acetonitrile, an alpha-(tolyl sulfonyloxy imino)-3-thienyl acetonitrile, etc. are used.

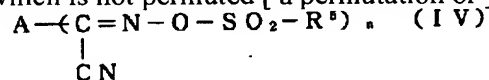
[0028] In this oxime sulfonate system compound, it is especially a general formula [\*\* 6].



They are the compound expressed with (R1 in a formula is an aromaticity ring machine, and R2 is a low-grade alkyl group or a halogenation low-grade alkyl group), or a general formula [\*\* 7].



They are the compound expressed with (R3 and R4 in a formula are a non-aromaticity hydrocarbon group which is not permuted [ a permutation or ]), or a general formula [\*\* 8].



If the compound expressed with (A in a formula is [ the hydrocarbon group which is not permuted / a permutation or / and n of bivalence or a trivalent organic radical, and R5 ] the integers of 2 or 3) is used, a good resist pattern with the cross-section configuration of the shape of a rectangle more exact than the case where the above mentioned well-known oxime sulfonate system compound is used at nearby high sensitivity will be obtained.

[0029] In said general formula (II), the aromaticity ring machine of R1 means the radical peculiar to an aromatic compound which shows physical and chemical property, and a phenyl group, a naphthyl group, a furil radical, a thienyl group, etc. are one of such things. Moreover, these aromaticity ring machines may have the substituent with inactive chlorine atom, bromine atom, halogen atom like an iodine atom, alkyl group, alkoxy group, nitro group, etc. Moreover, especially in the low-grade alkyl group of R2, or a halogenation low-grade alkyl group, the alkyl group of the carbon numbers 1-4, such as a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, and butyl, a TORIKURORO methyl group, and a trifluoromethyl radical are suitable.

[0030] As an example of a compound expressed with this general formula (II) Alpha-

(methylsulfonyloxyimino)-phenylacetonitrile, alpha-(methylsulfonyloxyimino)-4-methoxyphenyl acetonitrile, alpha-(trifluoro methylsulfonyloxyimino)-phenylacetonitrile, alpha-(trifluoro methylsulfonyloxyimino)-4-methoxyphenyl acetonitrile, Alpha-(ethylsulfonyloxyimino)-4-methoxyphenyl acetonitrile, Alpha-(propylsulfonyloxyimino)-4-methylphenyl acetonitrile, alpha-(methylsulfonyloxyimino)-4-BUROMO phenylacetonitrile, etc. can be mentioned.

[0031] Next, as a non-aromaticity hydrocarbon group which is not permuted [ the permutation of R3 and R4 in said general formula (III), or ], there are an alkyl group, an alkyl halide radical, an alkenyl radical, a cycloalkyl radical, a cyclo alkenyl radical, an alkoxy group, a cycloalkoxy radical, and an adamantyl radical.

[0032] Here, as an example of an alkyl group, the alkyl group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-12 and the letter of ramification, for example, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl radical, n-octyl radical, n-dodecyl, etc. are mentioned.

[0033] Moreover, about the number of installation of the halogen atom in an alkyl halide radical, there is especially no limit, and it may be introduced one piece, and two or more installation may be carried out. As such an alkyl halide radical, the alkyl halide radical of carbon numbers 1-4, for example, a chloro methyl group, a TORIKURORO methyl group, a trifluoromethyl radical, 2-BUROMO propyl group, etc. are mentioned.

[0034] As an alkenyl radical, next, the alkenyl radical of the shape of a straight chain of carbon numbers 2-6, and the letter of ramification, A vinyl group, an allyl group, 1-propenyl radical, an isopropenyl radical, 2-butenyl group, etc. for example, as a cycloalkyl radical The cycloalkyl radical of carbon numbers 5-12, for example, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, a cyclo octyl radical, the cyclo dodecyl, etc. as a cyclo alkenyl radical The cyclo alkenyl radical, for example, 1-cyclo butenyl group, of carbon numbers 4-8, 1-cyclo pentenyl radical, 1-cyclohexenyl group, 1-cycloheptenyl group, 1-cyclo octenyl group, etc. again as an alkoxy group The alkoxy group of the shape of a straight chain of carbon numbers 1-12, and the letter of ramification, for example, a methoxy group, An ethoxy radical, n-propoxy group, an isopropoxy group, n-pentoxy radical, n-octyloxy radical, etc. are mentioned for the cycloalkoxy radical of carbon numbers 5-8, for example, a cyclo pentoxy radical, a cyclohexyloxy radical, etc. as a cycloalkoxy radical. Especially as R3, a cyclo alkenyl radical, for example, 1-cyclo pentenyl radical, 1-cyclohexenyl group, 1-cycloheptenyl group, and 1-cyclo octenyl group are desirable. Moreover, as R4, an alkyl group, an alkyl halide radical, and a cycloalkyl radical are desirable, and the alkyl group of the carbon numbers 1-4, such as a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, and butyl, a TORIKURORO methyl group, a trifluoromethyl radical, and a cyclohexyl radical are desirable especially.

[0035] As an example of a compound expressed with this general formula (III) An alpha-(methylsulfonyloxyimino)-1-cyclo pentenyl acetonitrile, An alpha-(methylsulfonyloxyimino)-1-cyclohexenyl acetonitrile, An alpha-(methylsulfonyloxyimino)-1-cycloheptenyl acetonitrile, An alpha-(methylsulfonyloxyimino)-1-cyclo OKUTE nil acetonitrile, An alpha-(trifluoro methylsulfonyloxyimino)-1-cyclo pentenyl acetonitrile, An alpha-(trifluoro methylsulfonyloxyimino)-cyclohexenyl acetonitrile, An alpha-(ethylsulfonyloxyimino)-ethyl acetonitrile, an alpha-(propylsulfonyloxyimino)-propyl acetonitrile, An alpha-(cyclohexyl sulfonyloxy imino)-cyclopentyl acetonitrile, An alpha-(cyclohexyl sulfonyloxy imino)-cyclohexyl acetonitrile, an alpha-(cyclohexyl sulfonyloxy imino)-1-cyclo pentenyl acetonitrile, etc. can be mentioned.

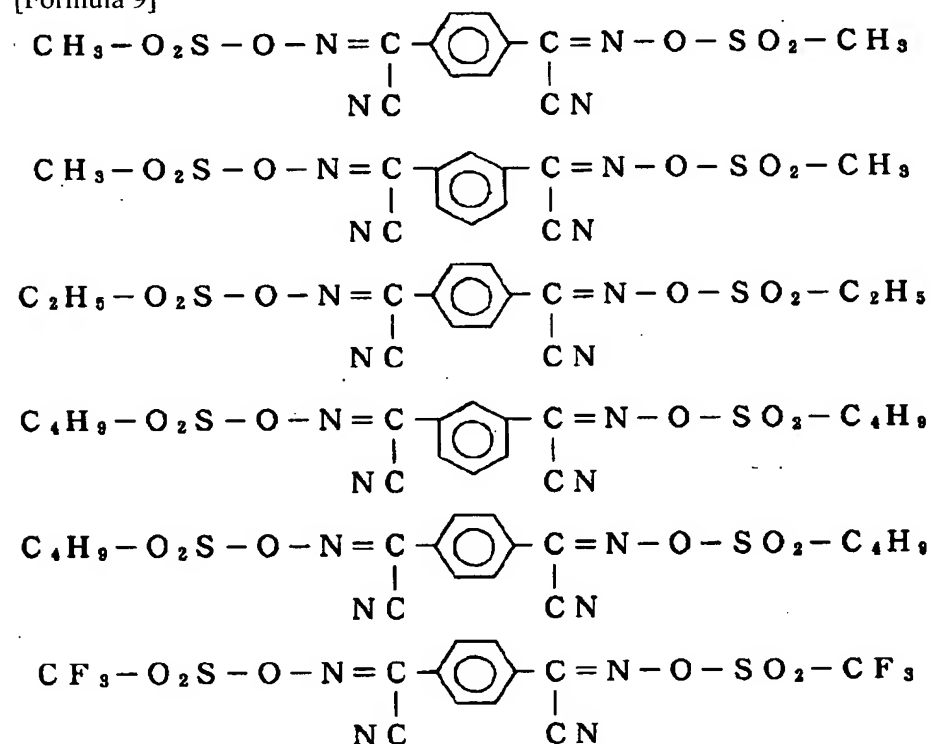
[0036] On the other hand, two pieces or three hydrogen atoms are removed from an organic compound, and the bivalence of A in said general formula (IV) or a trivalent organic radical means the residue in which two joint hands or three pieces are formed. Moreover, as a hydrocarbon group which is not permuted [ the permutation of R5, or ], aromaticity and a non-aromaticity hydrocarbon group are mentioned. As this aromaticity hydrocarbon group, the thing of carbon numbers 6-14 is desirable, for example, there are a phenyl group, a tolyl group, a methoxyphenyl radical, a xylyl group, a biphenyl radical, a naphthyl group, an anthryl radical, etc. Moreover, non-aromaticity hydrocarbon groups are an alkyl group, an alkenyl radical, a cycloalkyl radical, a cyclo alkenyl radical, etc. at the hydrocarbon group which does not have the ring which shows aromaticity like the benzene ring, a naphthalene ring, a furan ring, a thiophene ring, and a pyridine ring, for example, an aliphatic hydrocarbon radical, an alicyclic hydrocarbon radical, and a concrete target. Although any of the shape of a straight chain and the letter of ramification are sufficient as this alkyl group and an alkenyl radical, a cycloalkyl radical or a cyclo alkenyl radical has [ the thing of carbon numbers 1-12 ] the desirable thing of carbon numbers 4-12 again. As an example of this alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, an isopropyl group, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl radical, n-octyl

radical, n-dodecyl, etc. as an example of an alkenyl radical An ethenyl radical, a propenyl radical, a butenyl group, a swine dienyl radical, a hexenyl radical, an OKUTA dienyl radical, etc. as an example of a cycloalkyl radical A cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, a cyclo octyl radical, and the cyclo dodecyl as an example of a cyclo alkenyl radical 1-cyclo butenyl group, 1-cyclo pentenyl radical, 1-cyclohexenyl group, 1-cycloheptenyl group, 1-cyclo octenyl group, etc. can be mentioned.

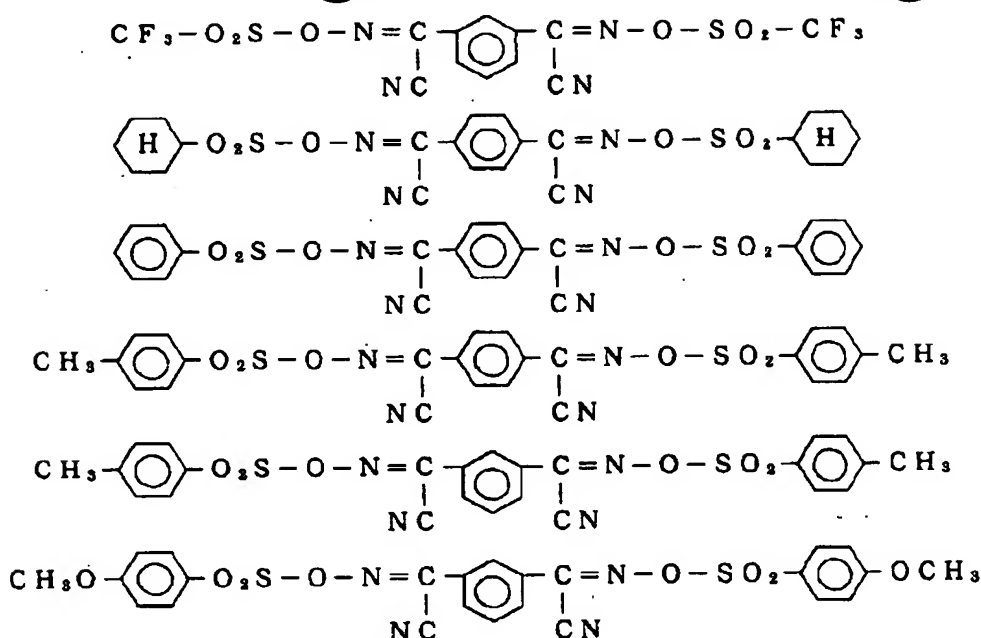
[0037] Although what was permuted by one piece or the substituent with two or more suitable pieces of the aforementioned aromaticity and the hydrogen atom of a non-aromaticity hydrocarbon group can be mentioned as a hydrocarbon group which has a substituent of R5, the thing permuted by halogen atoms, such as a chlorine atom, a bromine atom, and a fluorine atom, the hydroxyl group, the alkoxyl group, the acyl group, etc. especially an aryl halide radical, or an alkyl halide radical is desirable. Here, as an alkyl halide radical, a chloro methyl group, a TORIKURORO methyl group, a trifluoromethyl radical, and the alkyl halide radical of carbon numbers 1-4 like 2-BUROMO propyl group are suitable, for example.

[0038] As an example of the compound of this general formula (IV), the compound shown with the following chemical formula can be mentioned.

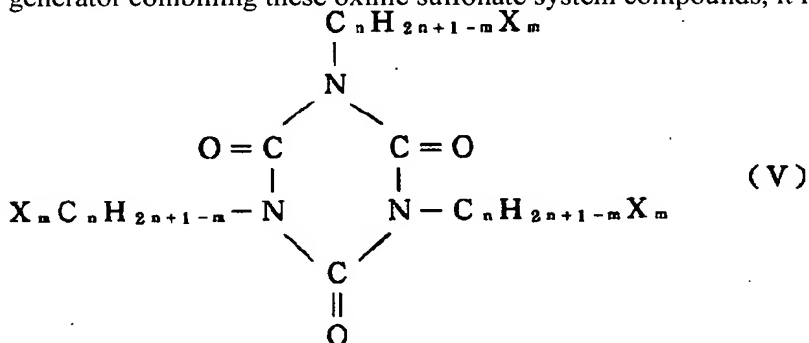
[Formula 9]



[Formula 10]



[0039] On the other hand, as tris (halogeno alkyl) isocyanurate of another component used in an acid generator combining these oxime sulfonate system compounds, it is a general formula [\*\* 11], for example.



The compound expressed with (the integer of 1-5 and m of a halogen atom and n are the integers of 2-11, and X in a formula is  $m \leq 2n+1$ ) is desirable.

[0040] As a halogen atom of X of this general formula (V), although there are a chlorine atom, a bromine atom, and a fluorine atom, especially a bromine atom is desirable. Moreover, the shape of a straight chain and the letter of ramification are sufficient as the  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  set of this formula.

[0041] As an example of the compound of this general formula (V), tris (2, 3-dibromopropyl) isocyanurate, Tris (2, 3, and 3-TORIBUROMO propyl) isocyanurate, tris (3, 4-dibromo butyl) isocyanurate, Tris (3, 4, and 4-TORIBUROMO butyl) isocyanurate, tris (4, 5-dibromo pentyl) isocyanurate, Tris (3-chloro-4 and 4-dibromo butyl) isocyanurate, tris (2, 3-dichloro-4, 5-dibromo pentyl) isocyanurate, etc. can be mentioned. In this, especially a desirable thing is tris (2, 3-dibromopropyl) isocyanurate.

[0042] the acid generator in this invention -- said oxime sulfonate system compound and tris (halogeno alkyl) isocyanurate which were carried out -- weight ratio 1:10 thru/or 2:1 -- 1:5 thru/or 1:1 come out comparatively preferably, and it mixes. Rather than this, even if there are many amounts of tris (halogeno alkyl) isocyanurate at least again, the pattern of a good cross-section configuration is not obtained.

[0043] On the other hand, as a cross-linking compound of the (C) component, although commonly used by the negative resist of a chemistry magnification mold as a cross-linking compound conventionally, it can be chosen out of inside as arbitration. As such a cross-linking compound, the amino resin which has hydroxyl or an alkoxyl group, for example, melamine resin, a urea-resin, guanamine resin, glycoluril-formaldehyde resins, succinyl amide-formaldehyde resins, ethylene urea-formaldehyde resins, etc. can be mentioned. Although these are easily obtained from a melamine, a urea, guanamine, glycoluril, a succinyl amide, an

ethylene urea, etc. by making these react with formalin by ebullition underwater, making lower alcohol react to methylol-izing or this further, and alkoxyl-izing, they can obtain NIKARAKKU Mx-750, NIKARAKKU Mx-290, NIKARAKKU Mx-30 (all are made in Sanwa Chemical), etc. as a commercial item.

[0044] Moreover, the phenolic compound containing hydroxyl or alkoxyl groups, such as benzenoid [ which has alkoxyl groups, such as 1, 3, 5-tris (methoxy methoxy) benzene, 1 and 2 4-tris (isopropoxy methoxy) benzene, 1, and 4-screw (sec-butoxy methoxy) benzene, ], 2, 6-dihydroxy methyl-p-cresol, 2, and 6-dihydroxy methyl-p-tert-butylphenol, etc. can be used. These cross-linking compounds may be used independently and may be used combining two or more sorts.

[0045] As for the resin of the (A) component, and the cross-linking compound of the (C) component, about the blending ratio of coal of each component in a negative-resist layer, it is desirable to blend at the weight ratio 100:3 thru/or a rate of 100:70. If there is a possibility that sensibility may become inadequate when there are few amounts of a cross-linking compound than this range, and it increases more than this range, in a uniform resist layer's being hard to be formed, development nature also falls, and a good resist pattern becomes is hard to be obtained. Especially the desirable blending ratio of coal of the (A) component and the (C) component is chosen from fields, such as formation of sensibility and a uniform resist layer, and development nature, the weight ratio 100:5 thru/or in 100:50.

[0046] Moreover, as for the acid generator of the (B) component, it is desirable to blend at 0.1 - 30% of the weight of a rate to the sum total weight of the aforementioned (A) component and the (C) component. (B) If the amount of a component deviates from this range, in an image's being hard to be formed, development nature also falls, and a good resist pattern becomes is hard to be obtained. Especially the desirable loadings of this (B) component are chosen from fields, such as image formation nature and development nature, in 1 - 20% of the weight of the range to the sum total weight of the (A) component and the (C) component.

[0047] As for this negative-resist layer, in the resist layered product of this invention, it is desirable to dissolve for example, the aforementioned (A) component, the (B) component, and the (C) component in a solvent, to prepare the solution for negative-resist stratification, to use idiomatic spreading means, such as a spinner and a doctor knife, to apply this on an acid-resisting layer, and to make it form by drying. As a solvent used for preparation of said solution for negative-resist stratification For example, an acetone, a methyl ethyl ketone, cyclopentanone, a cyclohexanone, Ketones, such as methyl isoamyl ketone, 2-heptanone, 1 and 1, and a 1-trimethyl acetone Ethylene glycol and ethylene glycol mono-acetate, diethylene-glycol, or diethylene-glycol mono-acetate, Propylene glycol and propylene glycol mono-acetate or these monomethyl ether, Polyhydric alcohol, such as the monoethyl ether, the monopropyl ether, the monobutyl ether, or the monophenyl ether, and the derivative of those, Ester, such as cyclic ether like dioxane, and ethyl lactate, methyl acetate, ethyl acetate, butyl acetate, methyl pyruvate, pyruvic-acid ethyl, 3-methoxy methyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, can be mentioned. These may be used independently, and may mix and use two or more sorts.

[0048] Moreover, this solution for negative-resist stratification can be made to carry out addition content of what is used [ surfactant / the additional resin for improving the engine performance of the additive which has a miscibility by request further, for example, a resist layer, the plasticizer, the stabilizer, the coloring agent ] commonly.

[0049] Next, this invention approach which forms a pattern using the resist layered product obtained by doing in this way is explained. The conventional lithography technique is used as this pattern formation approach. In a negative-resist layer, first For example, after irradiating alternatively actinic rays, such as deep-UV and excimer laser light, through a mask pattern using a contraction projection aligner, Heat-treat and, subsequently the development of this is carried out with a developer, for example, an alkaline water solution like a 1 - 10-% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution. After forming a negative-mold resist pattern on an acid-resisting layer, an image faithful to a mask pattern can be obtained by using the dry etching system [ layer / which was exposed / acid-resisting ] using the plasma etc., and etching a negative-mold resist pattern as a mask.

[0050] In this case, since the resist pattern which was excellent also in fidelity by using a phase shift mask as a mask pattern can be formed, use of a phase shift mask is effective in the resist layered product of this invention. In order a cross-section configuration is especially excellent in the resist layered product of this invention and to make high Rhine of fidelity, and a tooth-space pattern form, combination with the phase shift mask of an alt. NEITINGU mold is effective.

[0051]

[Effect of the Invention] The resist layered product of this invention does so the effectiveness that the resist pattern excellent not only in a cross-section configuration but fidelity can be formed, by having a negative-

resist layer containing the acid generator which consists of an oxime sulfonate system compound and tris (halogeno alkyl) isocyanurate, and there being no interlocking of the negative resist in the contact part of an acid-resisting layer and a negative-resist layer, being able to form the negative-mold resist pattern which has a rectangular cross-section configuration, and using especially a phase shift mask on an acid-resisting layer.

[0052]

[Example] Hereafter, although an example and the example of a comparison explain this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples.

[0053] Cymel 1123(Mitsui Cyanamid make) 8g which is a benzoguanamine derivative as example 1 cross linking agent, screw (4-hydroxyphenyl) sulfone 2g, and 4-(4-hydroxyphenyl) sulfonyl phenyl methacrylate 4g of weight average molecular weight 3000-4000 were dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether 190g, and the solution for acid-resisting stratification was prepared by filtering using the membrane filter whose aperture is 0.2 micrometers. Subsequently, after carrying out spinner spreading of this solution for acid-resisting stratification and performing desiccation processing for 90 seconds at 90 degrees C on a silicon wafer, the acid-resisting layer of 0.2 micrometers of thickness was formed by heating for 2 minutes at 180 degrees C.

[0054] Next, the copolymer (weight average molecular weight 2500) 100 weight section of hydroxystyrene and styrene and the Mw-30(made in Sanwa Chemical) 7 weight section which is melamine resin were dissolved in the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 500 weight section, the alpha-(methylsulfonyloxyimino)-4-methoxyphenyl acetonitrile 1 weight section, the alpha-(methylsulfonyloxyimino)-phenylacetonitrile 1 weight section, and the tris (2, 3-dibromopropyl) isocyanurate 3 weight section were dissolved in this as an acid generator, and the solution for negative-resist stratification was prepared. Spinner spreading of this solution was carried out on the above-mentioned acid-resisting layer, it dried for 90 seconds at 110 degrees C, and the negative-resist layer of 0.7 micrometers of thickness was formed.

[0055] Subsequently, after exposing a negative-resist layer through an alt. NEITINGU mold phase shift mask using NSR-2005Ex8A (NIKON CORP. make), exposure afterbaking processing was performed for 90 seconds at 120 degrees C, and subsequently negatives were developed for 65 seconds in the tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight, and it rinsed for 30 seconds and dried. When the cross-section configuration of the 0.18-micrometer Rhine pattern formed after the development was observed with the electron microscope, to the acid-resisting layer, it is the pattern of a perpendicular rectangle correctly and interlocking in a contact part with an acid-resisting layer was not checked at all.

[0056] The pattern was formed by the same actuation as an example 1 except having replaced the solution for acid-resisting stratification used in the example 2 example 1 with what was prepared by dissolving in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 190g, and filtering using the membrane filter whose aperture is 0.2 micrometers as a cross linking agent for Cymel 1125(Mitsui Cyanamid make) 8g and screw (4-hydroxyphenyl) sulfone 6g. Consequently, the cross-section configuration of the 0.18-micrometer Rhine pattern formed after the development is the pattern of a perpendicular rectangle correctly to an acid-resisting layer, and the image faithful to a mask pattern with high dimensional accuracy was formed on the silicon wafer also in the pattern which interlocking in a contact part with an acid-resisting layer was not checked at all, and was formed of dry etching processing of an acid-resisting layer.

[0057] The pattern was formed by the same actuation as an example 1 except having replaced with the tris (2, 3-dibromopropyl) isocyanurate 9 weight section the acid generator used in the example of comparison 1 example 1. Consequently, also in the pattern with which interlocking in a contact part with an acid-resisting layer was checked, and the cross-section configuration of the 0.20-micrometer Rhine pattern formed after the development was formed of dry etching processing of an acid-resisting layer, dimensional accuracy was poor.

[0058] The pattern was formed by the same actuation as an example 1 except having replaced with the alpha-(methylsulfonyloxyimino)-4-methoxyphenyl acetonitrile 3 weight section the acid generator used in the example of comparison 2 example 1. Consequently, the breadth of the skirt of few rectangle patterns was accepted in the cross-section configuration of the 0.20-micrometer Rhine pattern formed after the development to the acid-resisting layer.

---

[Translation done.]

**RESIST LAMINATED BODY FORMING PATTERN AND PATTERN FORMING METHOD  
USING SAME**

**Patent number:** JP11084673  
**Publication date:** 1999-03-26  
**Inventor:** KANEKO FUMITAKE; FUJIMURA SATOSHI; NAKAYAMA  
TOSHIMASA  
**Applicant:** TOKYO OHKA KOGYO CO LTD  
**Classification:**  
- **International:** G03F7/11; G03F7/004; G03F7/038; H01L21/027  
- **European:**  
**Application number:** JP19970238224 19970903  
**Priority number(s):** JP19970238224 19970903

**Abstract of JP11084673**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a resist laminated body including an antireflection layer and capable of forming a pattern excellent in sectional shape and having high faithfulness and to form a pattern using the laminated body. **SOLUTION:** A negative type resist layer contg. an oxime sulfonate compd. and a tris (halogenoalkyl) isocyanurate as an acid generator is formed on an antireflection layer disposed on a substrate to produce the objective resist laminated body. The negative type resist layer of the laminated body is selectively irradiated with active rays, heated and developed to form a negative type resist pattern on the antireflection layer and dry etching is carried out using the resist pattern as a mask to form the objective pattern on the substrate.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-84673

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月26日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	F I
G 0 3 F	7/11	5 0 3
	7/004	5 0 1
		5 0 3
		5 0 6
	7/038	6 0 1
		7/038
		6 0 1
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平9-238224

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月3日

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 金子 文武

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 藤村 悟史

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 中山 寿昌

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 パターン形成用レジスト積層体及びそれを用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 断面形状に優れた、忠実度の高いパターンを形成しうる、反射防止層を含むパターン形成用レジスト積層体、及びそれを用いてパターンを形成する方法を提供する。

【解決手段】 基板上に設けられた反射防止層の上に、オキシムスルホネート系化合物及びトリス（ハロゲンアルキル）イソシアヌレートから成る酸発生剤を含むネガ型レジスト層を有するレジスト積層体を作成し、及びこの積層体のネガ型レジスト層に、活性線を選択的に照射後、加熱処理を施したのち、現像処理して反射防止層にネガ型レジストパターンを形成させ、次いでこのレジストパターンをマスクとしてドライエッチング処理して基板上にパターンを形成させる。



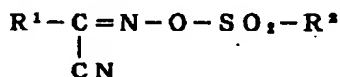
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に設けられた反射防止層の上に、オキシムスルホネート系化合物及びトリス（ハロゲンアルキル）イソシアヌレートから成る酸発生剤を含有するネガ型レジスト膜を積層したことを特徴とするパターン形成用レジスト積層体。

【請求項2】 ネガ型レジスト層が、（A）フェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂及びその水酸基の一部を酸に対して不活性な置換基で保護してアルカリ不溶性とした樹脂の中から選ばれた少なくとも1種と、（B）オキシムスルホネート系化合物及びトリス（ハロゲンアルキル）イソシアヌレートから成る酸発生剤と、（C）架橋性化合物とを含有するものである請求項1記載のパターン形成用レジスト積層体。

【請求項3】 オキシムスルホネート系化合物が、一般式

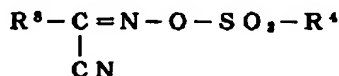
【化1】



（式中の $R^1$ は芳香族性環基、 $R^2$ は低級アルキル基又はハロゲン化低級アルキル基である）

又は一般式

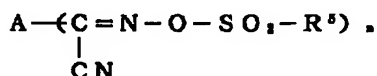
【化2】



（式中の $R^3$ 及び $R^4$ は置換又は未置換の非芳香族性炭化水素基である）

又は一般式

【化3】



（式中のAは二価又は三価の有機基、 $R^5$ は置換又は未置換の炭化水素基、nは2又は3の整数である）で表わされる化合物である請求項1又は2記載のパターン形成用レジスト積層体。

【請求項4】 トリス（ハロゲンアルキル）イソシアヌレートがトリス（ジプロモアルキル）イソシアヌレートである請求項1又は2記載のパターン形成用レジスト積層体。

【請求項5】 トリス（ジプロモアルキル）イソシアヌレートがトリス（2,3-ジプロモプロピル）イソシアヌレートである請求項4記載のパターン形成用レジスト積層体。

【請求項6】 反射防止層が紫外線吸収剤と架橋剤とを含有するものである請求項1ないし5のいずれかに記載のパターン形成用レジスト積層体。

【請求項7】 反射防止層が紫外線吸収剤とバインダー

樹脂とを含有するものである請求項1ないし5のいずれかに記載のパターン形成用レジスト積層体。

【請求項8】 反射防止層が紫外線吸収剤と架橋剤とバインダー樹脂とを含有するものである請求項1ないし5のいずれかに記載のパターン形成用レジスト積層体。

【請求項9】 紫外線吸収剤が、ベンゾフェノン系化合物、アゾメチン系化合物、ジフェニルスルホン系化合物及びジフェニルスルホキシド系化合物の中から選ばれた少なくとも1種である請求項6、7又は8記載のパターン形成用レジスト積層体。

【請求項10】 架橋剤が、ヒドロキシアルキル基又はアルコキシアルキル基あるいはその両方で置換されたアミノ基少なくとも2個を有する含窒素化合物である請求項6又は8記載のパターン形成用レジスト積層体。

【請求項11】 バインダー樹脂がアクリル系樹脂である請求項7又は8記載のパターン形成用レジスト積層体。

【請求項12】 請求項1ないし11のいずれかに記載のパターン形成用レジスト積層体のネガ型レジスト層に活性線を選択的に照射後、加熱処理を施したのち、現像処理して反射防止層上にネガ型レジストパターンを形成させ、次いでこのレジストパターンをマスクとして露出した反射防止層をドライエッチングすることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項13】 活性線を位相シフトマスクを介して選択的に照射する請求項12記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、パターン形成用レジスト積層体及びそれを用いたパターン形成方法、さらに詳しくは、断面形状の良好なレジストパターンを与えることができる解像性の高いパターン形成用レジスト積層体及びこのパターン形成用レジスト積層体を用いてパターンを形成する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体デバイスの製造分野においては、デバイスの集積度の向上に伴い、リソグラフィ技術で使用する活性線の短波長化が進み、i線（365nm）、遠紫外線、エキシマレーザー光などを用いた技術が主流となってきた。ところで、このような活性線の短波長化が進むと基板からの反射光が大きくなり、この反射光によるレジストパターンの局所的な歪み（ノッチング）や寸法精度の劣化などが問題となってくる。

【0003】このような反射光に起因するトラブルを解決する方法の1つとして反射防止膜を設けることが提案されているが、この場合のレジストについては高い感度と解像性を必要とすることから、化学増幅型レジスト組成物を使用するのが有利である。この化学増幅型レジスト組成物は、活性線の照射により生成した酸の触媒作用を利用したものであって、ポジ型とネガ型の2つのタイプがあり、これらは一般に酸発生剤と、発生する酸の作

用によりアルカリ水溶液に対する溶解性が変化する被膜形成成分とを基本成分としている。

【0004】そして、ポジ型レジストとしては、例えば被膜形成成分としてヒドロキシルチレンの単独重合体やヒドロキシルチレンと他のスチレン系単量体との共重合体などのアルカリ可溶性樹脂と、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が增大する溶解抑制剤を組み合わせたものや、ポリヒドロキシルチレンなどのアルカリ可溶性樹脂の水酸基の一部を置換基で保護してアルカリ不溶性とした樹脂などが知られている。

【0005】一方、ネガ型レジストとしては、例えば被膜形成成分としてノボラック樹脂、ヒドロキシルチレンの単独重合体やヒドロキシルチレンと他のスチレン系単量体との共重合体などのアルカリ可溶性樹脂、又はポリヒドロキシルチレンなどのアルカリ可溶性樹脂における水酸基の一部を置換基で保護してアルカリ不溶性とした樹脂と、酸硬化性物質とを組み合わせたものが知られている。

【0006】しかしながら、これまでの化学増幅型レジスト、特にネガ型レジストにおいては、反射防止膜上でレジストパターンを形成する場合、反射防止膜と接するレジストパターン下部に食い込みを生じ、矩形の良好な断面形状を有するレジストパターンが形成できない。

【0007】そして、反射防止膜上で断面形状が不良のレジストパターンが形成されるとそのレジストパターンをマスクとして反射防止膜をドライエッチングする際に、寸法精度の高いエッチングができず、結果として解像性の良いパターンが得られないことになる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情に鑑み、反射光に起因するトラブルを抑制し、かつ良好な断面形状をもち、忠実度の高いパターンを形成するパターン形成用レジスト積層体及びそれを用いたパターン形成方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、反射防止膜を有するレジスト積層体の性能改善について鋭意研究を重ね、先に基板上に設けられた反射防止膜の上に、オキシムスルホネート系化合物から成る酸発生剤を含有するネガ型レジスト膜を形成することにより、断面形状の良好なレジストパターンを与えることができるパターン形成用レジスト積層体を得られることを見出したが、さらに研究を進めた結果、オキシムスルホネート系化合物とトリス（ハロゲンアルキル）イソシアヌレートから成る酸発生剤を用いることにより、パターンの断面形状がいつも優れたものになることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

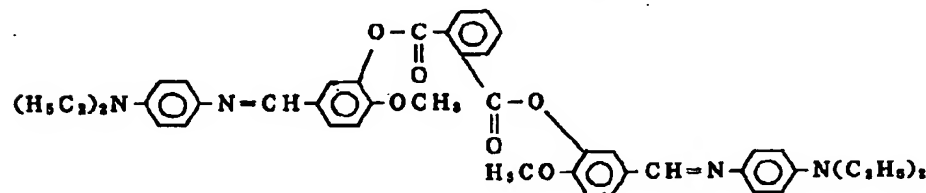
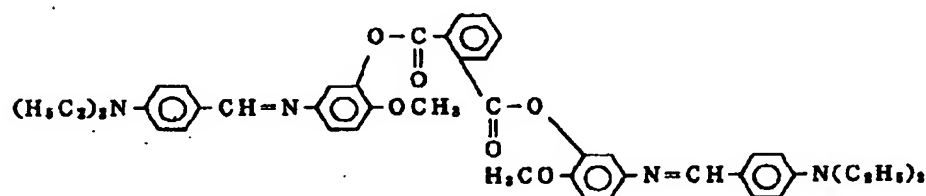
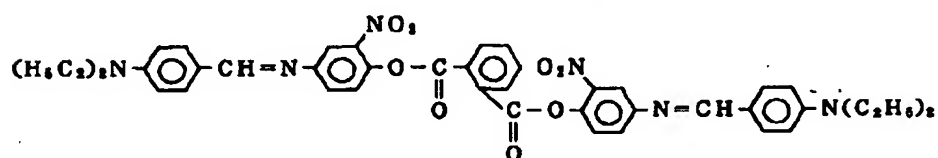
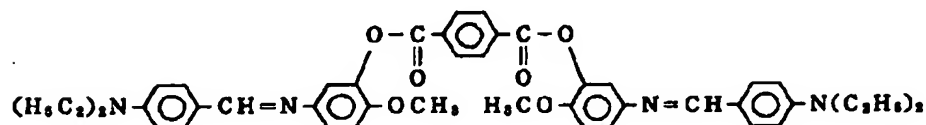
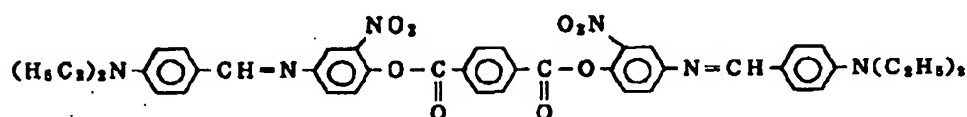
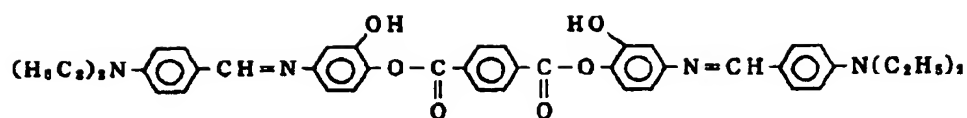
【0010】すなわち、本発明は、基板上に設けられた

反射防止層の上に、オキシムスルホネート系化合物及びトリス（ハロゲンアルキル）イソシアヌレートから成る酸発生剤を含有するネガ型レジスト層を積層したことを特徴とするパターン形成用レジスト積層体、及びこのレジスト積層体のネガ型レジスト層に活性線を選択的に照射後、加熱処理を施したのち、現像処理して反射防止層上にネガ型レジストパターンを形成させ、次いでこのレジストパターンをマスクとして露出した反射防止層をドライエッチングすることを特徴とするパターン形成方法を提供するものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明のレジスト積層体において用いられる反射防止層については特に制限はなく、これまでレジスト材料に慣用されているものの中から任意に選んで使用することができる。このような反射防止層としては、例えば紫外線吸収剤と架橋剤とを含有するもの、紫外線吸収剤とバインダー樹脂とを含有するもの、紫外線吸収剤と架橋剤とバインダー樹脂とを含有するものなどを挙げることができる。ここで用いられる紫外線吸収剤は、一般に紫外線吸収剤として用いられているベンゾフェノン系化合物、アゾメチン系化合物、ジフェニルスルホン系化合物、ジフェニルスルホキシド系化合物などのいずれでもよい。このような紫外線吸収剤の例としては、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4' - ジメチルアミノベンゾフェノン、2, 4 - ジヒドロキシ - 4' - ジメチルアミノベンゾフェノン、2, 4 - ジヒドロキシ - 4' - ジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4' - ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、4, 4' - ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物、3 - ヒドロキシ - N - （4 - ジエチルアミノベンジリデン）アニリン、2 - ヒドロキシ - N - （4 - ジエチルアミノベンジリデン）アニリン、4 - ヒドロキシ - N - （4 - ジエチルアミノベンジリデン）アニリン、4 - ヒドロキシ - N - （4 - ジエチルアミノベンジリデン） - 1 - ナフチルアミン、2 - ヒドロキシ - 5 - クロロ - N - （4 - ジエチルアミノベンジリデン）アニリン、2, 4 - ジヒドロキシ - N - （4 - ジエチルアミノベンジリデン）アニリン、3 - ニトロ - 4 - ヒドロキシ - N - （4 - ジエチルアミノベンジリデン）アニリン、2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - N - （4 - ジエチルアミノベンジリデン）アニリン、3 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ - N - （4 - ジエチルアミノベンジリデン）アニリン、4 - ジエチルアミノ - N - （3 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンジリデン）アニリンなどがある。そのほか、次の化学式を有するアゾメチン系化合物も用いることができる。

【化4】



また、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,4-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,6-ジヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのジフェニルスルホン系化合物、ビス(2,3-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2,3-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2,4-ジヒドロキシ-6-メチルフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2,4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2,5-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3,4-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(3,5-ジヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2,3,4-トリヒドロキシ-6-メチルフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2,3,4

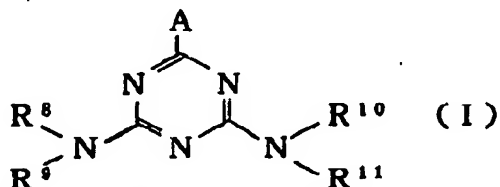
-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(2,4,6-トリヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(5-クロロ-2,4,6-トリヒドロキシフェニル)スルホキシドなどのジフェニルスルホキシド系化合物なども用いることができる。これらの紫外線吸収剤は単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0012】また、架橋剤としては、加熱により自己同士、あるいは併用する紫外線吸収剤又はバインダー樹脂あるいはその両方との間で架橋を形成しうる官能基をもつもの、例えばヒドロキシル基又はアルコキシル基あるいはその両方で置換されたアミノ基を少なくとも2個有する含窒素化合物を挙げることができる。このような化合物の例としては、アミノ基の水素原子がメチロール基又はアルコキシメチル基あるいはその両方で置換されたメラミン、尿素、グアナミン、ベンゾグアナミン、グリコールウリル、スクシニルアミド、エチレン尿素などを挙げることができる。これらの含窒素化合物は、例えばメラミン、尿素、グアナミン、ベンゾグア

ナミン、グリコールウリル、スクシニルアミド、エチレン尿素などを沸騰水中においてホルマリンと反応させてメチロール化することにより、あるいはこれにさらにメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノールのような低級アルコールを反応させてアルコキシ化することにより容易に製造することができる。

【0013】これらの含窒素化合物の中では、特に一般式

【化5】



(式中のAは水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基又は $-\text{NR}^6\text{R}^7$ 基を示し、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 及び $\text{R}^{11}$ はたがいに同じか異なったもので、それぞれ水素原子、メチロール基又はアルコキシメチル基を示すが、分子中に存在する4～6個の $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 及び $\text{R}^{11}$ の中の少なくとも2個はメチロール基又はアルコキシメチル基である)で表わされる化合物が架橋反応性がよいので有利である。この一般式で表わされる化合物中のメラミン誘導体はメラミン環1個当り、メチロール基又はアルコキシメチル基を平均3個以上6個未満有するものが好ましく、このようなメラミン誘導体としては、市販のメラミン環1個当り、メトキシメチル基が平均3.7個置換されているMx-750、メラミン環1個当り、メトキシメチル基が平均5.8個置換されているMw-30(いずれも三和ケミカル社製)、またベンゾグアナミン誘導体としてはサイメルシリーズ(三井サイアナミッド社製)などがある。また、これらの化合物は二量体又は三量体として用いてもよい。本発明においては、前記架橋剤を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0014】一方、バインダー樹脂としては、ポリアミド酸、ポリスルホン、ハロゲン化重合体、ポリアセタール、アセタール共重合体、 $\alpha$ -置換ビニル重合体、ポリアミン酸、ポリブテンスルホン酸、アクリル系樹脂などがあるが、特にアクリル系樹脂が好ましい。このアクリル系樹脂としては、例えばグリシジルアクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレートなどのアルキルアクリレート、4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニルフェニルアクリレート及び対応するメタクリレートなどを重合して得られる重合体が好ましい。このような重合体としては、例えばポリグリシジルアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリ[4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニルフェニルアクリレート]、グリシジルアクリレートとメチルアクリレートとの共重合体及び対

応するメタクリレート重合体又は共重合体などを挙げることができる。なお、これらの中で、グリシジルメタクリレートとメチルメタクリレートとの重量比2:8ないし8:2、特に3:7ないし7:3の共重合体や、ポリ[4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニルフェニルメタクリレート]が反射防止層上に形成するレジスト膜との間にインターミキシング層を発生しにくいという点で有利である。

【0015】本発明の積層体における反射防止層には、上記した紫外線吸収剤及び架橋剤やバインダー樹脂のほかに必要に応じて、相容性のある公知の添加剤、例えば酢酸、シュウ酸、マレイン酸、*o*-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジニトロ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、*o*-ヒドロキシ安息香酸と*p*-キシレンとの共重合体として市販されているSAX(商品名、三井東圧化学社製)などの有機酸を添加することができる。

【0016】この反射防止層は、例えば上記した紫外線吸収剤及び架橋剤やバインダー樹脂と必要に応じて配合される各種添加剤を適当な溶剤に溶解して溶液を調製し、基板上に塗布、乾燥することによって形成させることができる。この際の溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン、1,1,1-トリメチルアセトンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環状エーテル類や、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などが用いられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0017】また、この反射防止層形成用溶液には、塗布性の向上やストリーション防止のために、所望により界面活性剤を添加することもできる。このような界面活性剤としては、例えばサーフロンSC-103、SR-100(旭硝子社製)、EF-351(東北肥料社製)、フロラードFc-431、フロラードFc-135、フロラードFc-98、フロラードFc-430、フロラードFc-176(住友3M社製)などのフッ素系界面活性剤を挙げることができる。この場合の添加量としては反射防止層形成用溶液の固形分に対して、2000ppm未満の範囲で選ぶのが好ましい。

【0018】本発明における反射防止層は上記したような紫外線吸収剤及び架橋剤やバインダー樹脂を含有する

ものが好ましい。その配合割合としては、紫外線吸収剤と架橋剤とを含有するもの場合には、紫外線吸収剤100重量部に対して、架橋剤10～300重量部、好ましくは20～200重量部の範囲が選べ、また紫外線吸収剤と架橋剤とバインダー樹脂とを含有するもの場合には、紫外線吸収剤と架橋剤の合計量100重量部に対し、バインダー樹脂1～400重量部、好ましくは5～300重量部の範囲が選ばれる。さらに紫外線吸収剤とバインダー樹脂とを含有するもの場合には、バインダー樹脂100重量部に対し、紫外線吸収剤1～200重量部、好ましくは5～150重量部の範囲で配合するのが有利である。紫外線吸収剤と架橋剤やバインダー樹脂との配合割合が上記範囲を逸脱すると、基板からの反射光の抑制効果が不十分になる。

【0019】本発明のレジスト積層体における反射防止層は、例えばシリコンウエーハなどの基板上に、前記のようにして調製した反射防止層形成用溶液をスピナーなどの慣用的な塗布手段を用いて塗布し、乾燥させ、次いで150～300℃の範囲の温度で加熱することにより形成することができる。この反射防止層の厚さは、通常0.05～0.3μm程度で、基板表面の凹凸により適宜選択すればよい。

【0020】次に、本発明のパターン形成用レジスト積層体において、基板上に設けられた前記反射防止層の上に形成されるネガ型レジスト層として好適なものは、

(A) フェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂及びその水酸基の一部を酸に対して不活性な置換基で保護してアルカリ不溶性とした樹脂の中から選ばれた少なくとも1種と、(B) オキシムスルホネート系化合物及びトリス(ハロゲンアルキル)イソシアヌレートから成る酸発生剤と、(C) 架橋性化合物とを含有するものである。

【0021】前記(A)成分のフェノール性水酸基含有アルカリ可溶性樹脂としては、例えば各種ノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレン系樹脂などを挙げることができる。該ノボラック樹脂としては、例えばフェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、2,3,5-トリエチルフェノールなどのフェノール系化合物と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサンなどのアルデヒド類とを酸性触媒の存在下に常法により縮合させて得られるものである。このノボラック樹脂は、重量平均分子量2000～30000のものが好ましく、この重量平均分子量が2000未満では残膜率が低下するとともに、レジストパターン形状が悪くなるし、また、30000を超えると解像性が劣化する。

【0022】一方、ポリヒドロキシスチレン系樹脂は、例えばヒドロキシスチレンの単独重合体やヒドロキシス

チレンと他のスチレン系単量体との共重合体、ヒドロキシスチレンとアクリル酸やメタクリル酸やそれらの誘導体との共重合体などである。ここで、他のスチレン系単量体としては、例えばスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロロスチレン及びこれらの混合物などが挙げられる。またアクリル酸やメタクリル酸の誘導体としては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸アミド、アクリロニトリル、これらに対応するメタクリル酸誘導体及びこれらの混合物などを挙げるができる。このポリヒドロキシスチレン系樹脂は、重量平均分子量1000～30000のものが好ましく、重量平均分子量が1000未満では残膜率が低下するとともに、レジストパターン形状が悪くなるし、30000を超えると解像性が劣化する。

【0023】また、水酸基の一部を酸に対して不活性な置換基で保護してアルカリ不溶性とした樹脂としては、例えば上記したノボラック樹脂やポリヒドロキシスチレン系樹脂の水酸基の一部を酸に対して不活性な置換基で保護した樹脂を挙げることができる。

【0024】この酸に対して不活性な置換基とは、酸により変化しない置換基のことであり、このような置換基としては、例えば置換又は未置換のベンゼンスルホニル基、置換又は未置換のナフタレンスルホニル基、置換又は未置換のベンゼンカルボニル基、置換又は未置換のナフタレンカルボニル基などが挙げられる。置換又は未置換のベンゼンスルホニル基の例としては、ベンゼンスルホニル基、クロロベンゼンスルホニル基、メチルベンゼンスルホニル基、エチルベンゼンスルホニル基、プロピルベンゼンスルホニル基、メトキシベンゼンスルホニル基、エトキシベンゼンスルホニル基、アセトアミノベンゼンスルホニル基などがあり、置換又は未置換のナフタレンスルホニル基の例としては、ナフタレンスルホニル基、クロロナフタレンスルホニル基、メチルナフタレンスルホニル基、エチルナフタレンスルホニル基、プロピルナフタレンスルホニル基、メトキシナフタレンスルホニル基、エトキシナフタレンスルホニル基、アセトアミノナフタレンスルホニル基などがある。また、置換又は未置換のベンゼンカルボニル基及び置換又は未置換のナフタレンカルボニル基の例としては、前記置換基中のスルホニル基をカルボニル基に置き換えたものなどがある。

【0025】これらの酸に対して不活性な置換基による置換率は、アルカリ可溶性樹脂の水酸基に対し、0.01～1モル%の範囲、特に0.08～0.15モル%の範囲が好ましい。

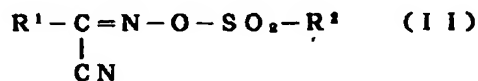
【0026】前記(A)成分のフェノール性水酸基含有

アルカリ可溶性樹脂の中では、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、特にポリヒドロキシスチレン及びp-ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合体が好ましい。また、水酸基の一部を酸に対して不活性な置換基で保護してアルカリ不溶性とした樹脂としては、ポリヒドロキシスチレンの水酸基の一部をアセトアミノベンゼンスルホン基で置換したものが感度及び解像性に優れるので有利である。これらの樹脂成分は単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0027】また、(B)成分の酸発生剤の一方の成分のオキシムスルホネート系化合物としては、例えば特公平4-73465号公報に記載されている $\alpha$ -(p-トルエンスルホンニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(p-クロロベンゼンスルホンニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(4-ニトロベンゼンスルホンニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホンニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(ベンゼンスルホンニルオキシイミノ)-4-クロロフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(ベンゼンスルホンニルオキシイミノ)-2,4-ジクロロフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(ベンゼンスルホンニルオキシイミノ)-2,6-ジクロロフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(ベンゼンスルホンニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(2-クロロベンゼンスルホンニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(ベンゼンスルホンニルオキシイミノ)-2-チエニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(4-ドデシルベンゼンスルホンニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(4-トルエンスルホンニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(4-ドデシルベンゼンスルホンニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(トリルスルホンニルオキシイミノ)-3-チエニルアセトニトリルなどが用いられる。

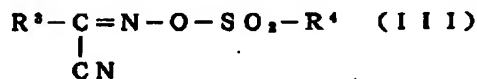
【0028】このオキシムスルホネート系化合物の中で、特に一般式

【化6】



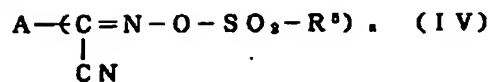
(式中の $R^1$ は芳香族性環基、 $R^2$ は低級アルキル基又はハロゲン化低級アルキル基である)で表わされる化合物、又は一般式

【化7】



(式中の $R^3$ 及び $R^4$ は置換又は未置換の非芳香族性炭化水素基である)で表わされる化合物、又は一般式

【化8】



(式中のAは二価又は三価の有機基、 $R^5$ は置換又は未置換の炭化水素基、nは2又は3の整数である)で表わされる化合物を用いると、前記した公知のオキシムスルホネート系化合物を用いた場合よりもより高感度で正確な矩形状の断面形状をもつ良好なレジストパターンが得られる。

【0029】前記一般式(I I)において、 $R^1$ の芳香族性環基とは、芳香族化合物に特有な物理的、化学的性質を示す基を意味し、このようなものとしては例えばフェニル基、ナフチル基、フリル基、チエニル基などがある。また、これらの芳香族性環基は塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のようなハロゲン原子、アルキル基、アルコキシル基、ニトロ基などの不活性な置換基を有していてもよい。また $R^2$ の低級アルキル基又はハロゲン化低級アルキル基の中では、特にメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などの炭素数1~4のアルキル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基が好適である。

【0030】この一般式(I I)で表わされる化合物の例としては、 $\alpha$ -(メチルスルホンニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(メチルスルホンニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(トリフルオロメチルスルホンニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(トリフルオロメチルスルホンニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(エチルスルホンニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(プロピルスルホンニルオキシイミノ)-4-メチルフェニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(メチルスルホンニルオキシイミノ)-4-ブromoフェニルアセトニトリルなどを挙げることができる。

【0031】次に、前記一般式(I I I)における、 $R^3$ 及び $R^4$ の置換又は未置換の非芳香族性炭化水素基としては、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基及びアダマンチル基がある。

【0032】ここで、アルキル基の例としては、炭素数1~12の直鎖状又は枝分れ状のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-オクチル基、n-ドデシル基などが挙げられる。

【0033】また、ハロゲン化アルキル基におけるハロゲン原子の導入数については特に制限はなく、1個導入されていてもよいし、複数導入されていてもよい。このようなハロゲン化アルキル基としては、炭素数1~4の

ハロゲン化アルキル基、例えばクロロメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2-ブロモプロピル基などが挙げられる。

【0034】次に、アルケニル基としては、炭素数2～6の直鎖状又は枝分れ状のアルケニル基、例えばビニル基、アリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基などが、シクロアルキル基としては、炭素数5～12のシクロアルキル基、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基などが、シクロアルケニル基としては、炭素数4～8のシクロアルケニル基、例えば1-シクロブテニル基、1-シクロペンテニル基、1-シクロヘキセニル基、1-シクロヘプテニル基、1-シクロオクテニル基などが、また、アルコキシ基としては、炭素数1～12の直鎖状又は枝分れ状のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ペントキシ基、*n*-オクチルオキシ基などが、シクロアルコキシ基としては、炭素数5～8のシクロアルコキシ基、例えばシクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基などが挙げられる。 $R^3$ としては、特にシクロアルケニル基、例えば1-シクロペンテニル基、1-シクロヘキセニル基、1-シクロヘプテニル基及び1-シクロオクテニル基が好ましい。また、 $R^4$ としては、アルキル基、ハロゲン化アルキル基及びシクロアルキル基が好ましく、中でもメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などの炭素数1～4のアルキル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

【0035】この一般式(III)で表わされる化合物の例としては、 $\alpha$ -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロヘプテニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロオクテニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)-シクロヘキセニルアセトニトリル、 $\alpha$ -(エチルスルホニルオキシイミノ)-エチルアセトニトリル、 $\alpha$ -(プロピルスルホニルオキシイミノ)-プロピルアセトニトリル、 $\alpha$ -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-シクロペンチルアセトニトリル、 $\alpha$ -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-シクロヘキシルアセトニトリル、 $\alpha$ -(シクロヘキシルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリルなどを挙げるこ

とができる。

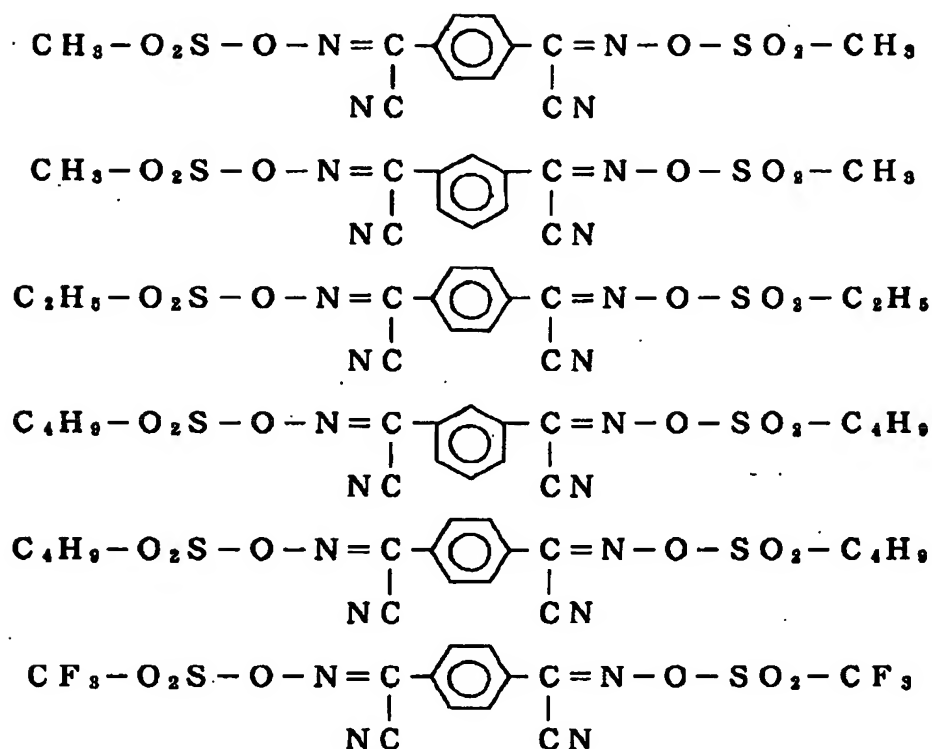
【0036】他方、前記一般式(IV)におけるAの二価又は三価の有機基とは、有機化合物から2個又は3個の水素原子が取り除かれ、結合手2個又は3個が形成されている残基をいう。また、 $R^5$ の置換又は未置換の炭化水素基としては、芳香族性及び非芳香族性炭化水素基が挙げられる。この芳香族性炭化水素基としては、炭素数6～14のものが好ましく、例えばフェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基などがある。また、非芳香族性炭化水素基はベンゼン環、ナフタレン環、フラン環、チオフェン環、ピリジン環のような芳香族性を示す環を有しない炭化水素基、例えば脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、具体的にはアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基などである。このアルキル基、アルケニル基は、直鎖状、枝分れ状のいずれでもよいが、炭素数1～12のものが、またシクロアルキル基又はシクロアルケニル基は、炭素数4～12のものが好ましい。このアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-オクチル基、*n*-ドデシル基などを、アルケニル基の例としては、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ブタジエニル基、ヘキセニル基、オクタジエニル基などを、シクロアルキル基の例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基を、シクロアルケニル基の例としては、1-シクロブテニル基、1-シクロペンテニル基、1-シクロヘキセニル基、1-シクロヘプテニル基、1-シクロオクテニル基などを挙げるこ

とができる。  
【0037】 $R^5$ のうちの置換基を有する炭化水素基としては、前記の芳香族性及び非芳香族性炭化水素基の水素原子の1個又は2個以上が適当な置換基で置換されたものを挙げるこ  
とができるが、塩素原子、臭素原子、フッ素原子などのハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アシル基などで置換されたもの、特にハロゲン化アリール基又はハロゲン化アルキル基が好ましい。ここで、ハロゲン化アルキル基としては、例えばクロロメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2-ブロモプロピル基のような炭素数1～4のハロゲン化アルキル基が好適である。

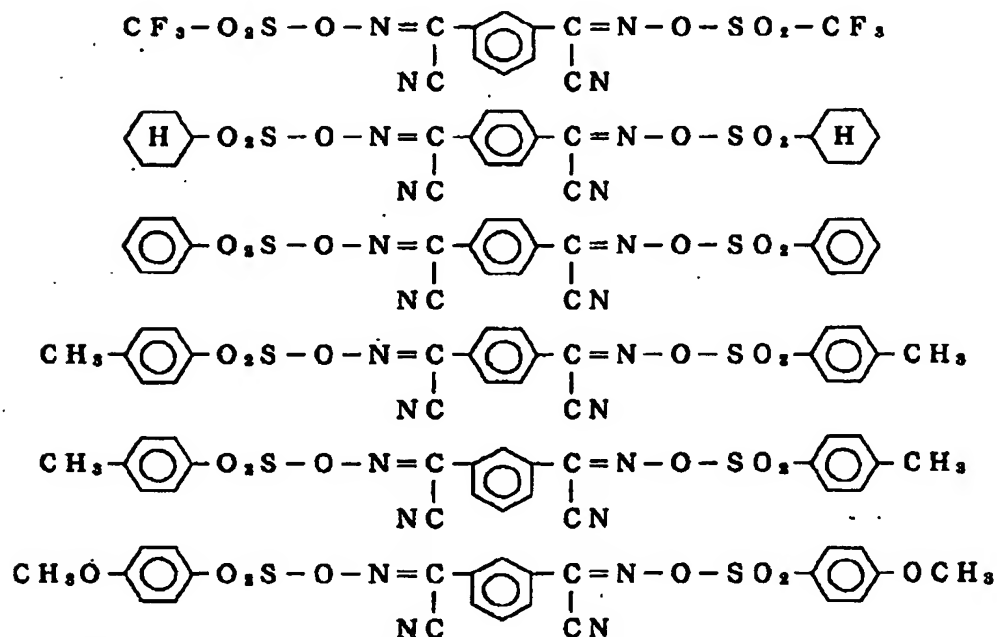
【0038】この一般式(IV)の化合物の例としては、次の化学式で示される化合物を挙げるこ

【化9】





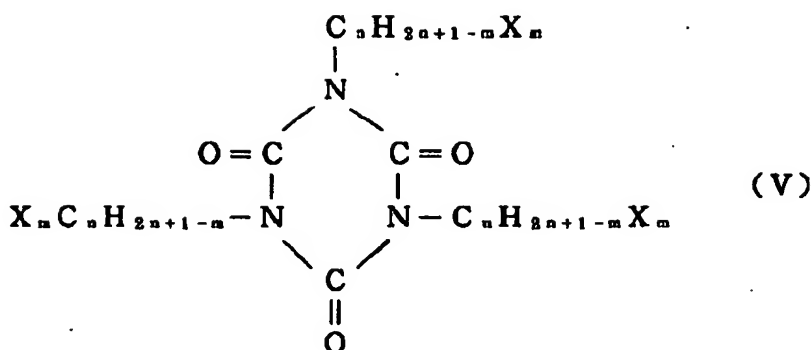
【化10】



【0039】他方、酸発生剤において、これらのオキシムスルホネート系化合物と組み合わせて用いられるもう一方の成分のトリス（ハロゲンアルキル）イソシアヌレ

ートとしては、例えば一般式  
【化11】





(式中のXはハロゲン原子、nは1～5の整数、mは2～11の整数であって、 $m \leq 2n+1$ である)で表わされる化合物が好ましい。

【0040】この一般式(V)のXのハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子があるが、特に臭素原子が好ましい。また、この式中の $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 基は、直鎖状でも枝分れ状でもよい。

【0041】この一般式(V)の化合物の例としては、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート、トリス(2,3,3-トリブロモプロピル)イソシアヌレート、トリス(3,4-ジブロモブチル)イソシアヌレート、トリス(3,4,4-トリブロモブチル)イソシアヌレート、トリス(4,5-ジブロモベンチル)イソシアヌレート、トリス(3-クロロ-4,4-ジブロモブチル)イソシアヌレート、トリス(2,3-ジクロロ-4,5-ジブロモベンチル)イソシアヌレートなどを挙げることができる。この中で特に好ましいのは、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレートである。

【0042】本発明における酸発生剤は、前記したオキシムスルホネート系化合物とトリス(ハロゲノアルキル)イソシアヌレートとを重量比1:10ないし2:1好ましくは1:5ないし1:1の割合で混合したものである。これよりもトリス(ハロゲノアルキル)イソシアヌレートの量が少なくても、また多くても良好な断面形状のパターンが得られない。

【0043】一方、(C)成分の架橋性化合物としては、従来化学増幅型のネガ型レジストに架橋性化合物として慣用されているものの中から任意に選ぶことができる。このような架橋性化合物としては、ヒドロキシル基又はアルコキシル基を有するアミノ樹脂、例えばメラミン樹脂、尿素樹脂、グアナミン樹脂、グリコールウリル-ホルムアルデヒド樹脂、スクシニルアミド-ホルムアルデヒド樹脂、エチレン尿素-ホルムアルデヒド樹脂などを挙げることができる。これらは、例えばメラミン、尿素、グアナミン、グリコールウリル、スクシニルアミド、エチレン尿素などから、これらを沸騰水中でホルマリンと反応させてメチロール化あるいはこれにさらに低級アルコールを反応させてアルコキシル化することによ

り容易に得られるが、市販品としてニカラックMx-750、ニカラックMx-290、ニカラックMx-30(いずれも三和ケミカル社製)などが入手することができる。

【0044】また、1,3,5-トリス(メトキシメトキシ)ベンゼン、1,2,4-トリス(イソプロポキシメトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(sec-ブトキシメトキシ)ベンゼンなどのアルコキシル基を有するベンゼン化合物、2,6-ジヒドロキシメチル-p-クレゾール、2,6-ジヒドロキシメチル-p-tert-ブチルフェノールなどのヒドロキシル基又はアルコキシル基を含有するフェノール化合物なども用いることができる。これらの架橋性化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0045】ネガ型レジスト層における各成分の配合割合については、(A)成分の樹脂と(C)成分の架橋性化合物は、重量比100:3ないし100:70の割合で配合するのが好ましい。架橋性化合物の量がこの範囲より少ないと感度が不十分になるおそれがあるし、またこの範囲より多くなると均一なレジスト層が形成されにくい上、現像性も低下して、良好なレジストパターンが得られにくくなる。感度、均一なレジスト層の形成及び現像性などの面から、(A)成分と(C)成分の特に好ましい配合割合は、重量比100:5ないし100:50の範囲で選ばれる。

【0046】また、(B)成分の酸発生剤は、前記(A)成分と(C)成分との合計重量に対して、0.1～30重量%の割合で配合するのが好ましい。(B)成分の量がこの範囲を逸脱すると像が形成されにくい上、現像性も低下し、良好なレジストパターンが得られにくくなる。像形成性及び現像性などの面から、この(B)成分の特に好ましい配合量は、(A)成分と(C)成分との合計重量に対して、1～20重量%の範囲で選ばれる。

【0047】本発明のレジスト積層体においては、このネガ型レジスト層は、例えば前記(A)成分、(B)成分及び(C)成分を溶剤に溶解して、ネガ型レジスト層形成用溶液を調製し、これを反射防止層上に、スピンナー、ドクターナイフなどの慣用的な塗布手段を用いて塗

布し、乾燥することで形成させるのが好ましい。前記ネガ型レジスト層形成用溶液の調製に用いられる溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン、1, 1, 1-トリメチルアセトンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール又はジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環状エーテル類や、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ヒルビン酸メチル、ヒルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0048】また、このネガ型レジスト層形成用溶液には、さらに所望により混和性のある添加物、例えばレジスト層の性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの慣用されているものを添加含有させることができる。

【0049】次に、このようにして得られたレジスト積層体を用いてパターンを形成する本発明方法について説明する。このパターン形成方法としては、従来のリソグラフィ技術を利用して、まずネガ型レジスト層に例えば縮小投影露光装置を用いて、deep-UVやエキシマレーザー光などの活性線をマスクパターンを介して選択的に照射したのち、加熱処理を施し、次いでこれを現像液、例えば1~10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液のようなアルカリ性水溶液で現像処理して、反射防止層上にネガ型レジストパターンを形成したのち、露出した反射防止層を、プラズマなどを用いたドライエッチング装置を使用して、ネガ型レジストパターンをマスクとしてエッチングすることにより、マスクパターンに忠実な画像を得ることができる。

【0050】この場合、マスクパターンとして、位相シフトマスクを使用することにより、忠実性にも優れたレジストパターンを形成することができるため、位相シフトマスクの使用は、本発明のレジスト積層体においては有効である。特に本発明のレジスト積層体では断面形状が優れ、かつ忠実性の高いラインアンドスペースパターンを形成させるには、オルタネイティング型の位相シフトマスクとの組合せが有効である。

【0051】

【発明の効果】本発明のレジスト積層体は、反射防止層上に、オキシムスルホネート系化合物及びトリス（ハロゲンアルキル）イソシアヌレートから成る酸発生剤を含むネガ型レジスト層を有するものであって、反射防止層

とネガ型レジスト層との接触部分でのネガ型レジストの食い込みがなく、矩形の断面形状を有するネガ型レジストパターンを形成することができ、特に位相シフトマスクを使用することにより、断面形状だけでなく、忠実性にも優れたレジストパターンを形成できるという効果を奏する。

【0052】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなら限定されるものではない。

【0053】実施例1

架橋剤としてベンゾグアナミン誘導体であるサイメル1123（三井サイアナミッド社製）8g、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン2g、重量平均分子量3000~4000の4-（4-ヒドロキシフェニル）スルホニルフェニルメタクリレート4gをプロピレングリコールモノメチルエーテル190gに溶解し、孔径が0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過することによって、反射防止層形成用溶液を調製した。次いで、シリコンウエーハ上にこの反射防止層形成用溶液をスピナー塗布して90℃で90秒間乾燥処理を行ったのち、180℃で2分間加熱することによって、層厚0.2μmの反射防止層を形成した。

【0054】次に、ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合体（重量平均分子量2500）100重量部、メラミン樹脂であるMw-30（三和ケミカル社製）7重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート500重量部に溶解し、これに酸発生剤としてα-（メチルスルホニルオキシイミノ）-4-メトキシフェニルアセトニトリル1重量部、α-（メチルスルホニルオキシイミノ）フェニルアセトニトリル1重量部及びトリス（2, 3-ジプロモプロピル）イソシアヌレート3重量部を溶解してネガ型レジスト層形成用溶液を調製した。この溶液を上記反射防止層上にスピナー塗布して、110℃で90秒間乾燥し、層厚0.7μmのネガ型レジスト層を形成した。

【0055】次いで、ネガ型レジスト層を、NSR-2005Ex8A（ニコン社製）を用いてオルタネイティング型位相シフトマスクを介して露光したのち、露光後加熱処理を120℃で90秒間行い、次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で65秒間現像し、30秒間水洗して乾燥した。現像処理後に形成された0.18μmのラインパターンの断面形状を電子顕微鏡により観察したところ、反射防止層に対して正確に垂直な矩形のパターンであり、反射防止層との接触部分における食い込みは全く確認されなかった。

【0056】実施例2

実施例1で使用した反射防止層形成用溶液を、架橋剤としてサイメル1125（三井サイアナミッド社製）8g、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン6gをア

ロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート190gに溶解し、孔径が0.2 $\mu$ mのメンブランフィルターを用いてろ過することで調製したものに代えた以外は、実施例1と同様の操作により、パターンを形成した。その結果、現像処理後に形成された0.18 $\mu$ mのラインパターンの断面形状は、反射防止層に対して正確に垂直な矩形のパターンであり、反射防止層との接触部分における食い込みは全く確認されず、また反射防止層のドライエッチング処理により形成されたパターンにおいても、寸法精度の高いマスクパターンに忠実な画像がシリコンウエーハ上に形成された。

【0057】比較例1

実施例1で使用した酸発生剤を、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート9重量部に代えた以外

は、実施例1と同様の操作により、パターンを形成した。その結果、現像処理後に形成された0.20 $\mu$ mのラインパターンの断面形状は反射防止層との接触部分における食い込みが確認され、また反射防止層のドライエッチング処理により形成されたパターンにおいても、寸法精度は不良であった。

【0058】比較例2

実施例1で使用した酸発生剤を、 $\alpha$ -(メチルスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル3重量部に代えた以外は、実施例1と同様の操作によりパターンを形成した。その結果、現像処理後に形成された0.20 $\mu$ mのラインパターンの断面形状には反射防止層に対してわずかな矩形パターンの裾の広がりが見られた。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H01L 21/027

識別記号

FI

H01L 21/30

574